This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011066772
WPI Acc No: 1997-044696/199705
XRAM Acc No: C97-014319
XRPX Acc No: N97-037109

Recording medium with porous ink-receiving layer with voids and pores - comprising alumina hydrate and binder with pores radii smaller than voids radii, providing improved ink drying time

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Inventor: KONDO Y; TOMIOKA H; YOSHINO H
Number of Countries: 010 Number of Patents: 007
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 749845	A2	19961227	EP 96110084	A	19960621	199705	B
JP 9066664	A	19970311	JP 96125768	A	19960521	199720	
EP 749845	A3	19971210	EP 96110084	A	19960621	199817	
JP 2921787	B2	19990719	JP 96125768	A	19960521	199934	
US 5955185	A	19990921	US 96667865	A	19960620	199945	
EP 749845	B1	20020529	EP 96110084	A	19960621	200236	
DE 69621375	E	20020704	DE 621375	A	19960621	200251	
			EP 96110084	A	19960621		

Priority Applications (No Type Date): JP 96125768 A 19960521; JP 95157457 A 19950623
Cited Patents: No-SR.Pub; 1.Jnl.Ref; EP 622244; EP 709222; EP 709223; EP 736392; JP 6297831
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 749845	A2	E	44	B41M-005/00	
Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL					
JP 9066664	A		9	B41M-005/00	
EP 749845	A3			B41M-005/00	
JP 2921787	B2		22	B41M-005/00	Previous Publ. patent JP 9066664
US 5955185	A			B41M-005/00	
EP 749845	B1	E		B41M-005/00	
Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL					
DE 69621375	E			B41M-005/00	Based on patent EP 749845

Abstract (Basic): EP 749845 A

The recording medium comprises a porous ink receiving layer (L) having a surface and comprising an alumina hydrate having a boehmite structure, and a binder. Layer (L) contains voids which communicate with the surface of layer (L) through pores which have radii smaller than the radii of the voids.

Also claimed is an image forming method which comprises supplying ink droplets to the medium.

Pref. The radii of voids are pref. at least 1.5 times the pore radii. The distribution of the pores radii has its largest peak = 2.0-20.0 nm (and this range makes up at least 80% by vol. of all the recording medium pores) and the radii of the voids = 50.0-200.0 nm (and this range make up 1-10% of the ink receiving layer (L) by vol). The pores have a vol. = 0.4-0.6 ml/g. Water absorption of the layer (L) = 0.4-1.0 ml/g and the in-plane diffusion coefft. of the layer (L) = 0.7-1.0.

USE - To provide a recording medium for ink-jet printing

ADVANTAGE - Full colour printing can be performed at high speed due

to a high rate of ink absorption and cracks and curl are at a minimum.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平9－66664

(43)公開日　平成９年(1997)３月11日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｂ４１Ｍ　5/00			Ｂ４１Ｍ	5/00	Ｂ
					Ａ
Ｂ３２Ｂ　5/18	１０１		Ｂ３２Ｂ	5/18	１０１
Ｂ４１Ｊ　2/01			Ｂ４１Ｊ	3/04	１０１Ｙ
Ｄ２１Ｈ　27/00			Ｄ２１Ｈ	5/00	Ｚ

審査請求　未請求　請求項の数18　ＯＬ　（全 21 頁）

(21)出願番号　特願平8－125768

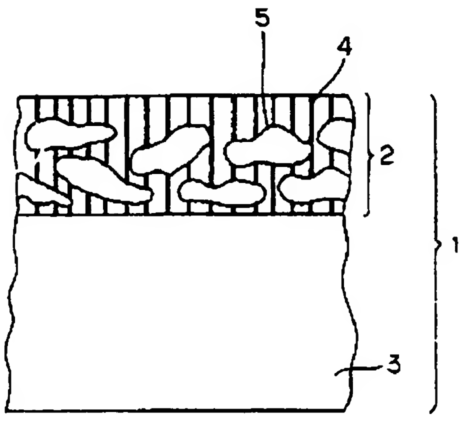
(22)出願日　平成８年(1996)５月21日

(31)優先権主張番号　特願平7－157457
(32)優先日　平７(1995)６月23日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目30番２号
(72)発明者　芳野　斉
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　近藤　祐司
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　百岡　洋
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(74)代理人　弁理士　若林　忠

(54)【発明の名称】　被記録媒体及びこれを用いた画像形成方法

(57)【要約】
【課題】　高速でフルカラー印字を行っても良好な画像が得られ、しかもインク吸収速度が早く且つインク吸収量の大きい、さらには染料の定着速度の早い、印字ドットの形状や均一性がよく、印字部の光学濃度が高く、しかも色彩度や透明性がよく、クラックやカールの少ない被記録媒体及び該被記録媒体を用いる画像形成方法の提供。
【解決手段】　基材上に　ベーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーを主成分とする多孔質インク受容層を備えた被記録媒体のインク受容層が、内部に空隙を有し、該空隙がこれより半径が小さい細孔を通してインク受容層表面に連通していることを特徴とする被記録媒体。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　基材上に、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーを主成分とする多孔質インク受容層を備えた被記録媒体において、該インク受容層が、内部に空隙を有し、該空隙が、これより半径が小さい細孔を通してインク受容層表面に連通していることを特徴とする被記録媒体。

【請求項2】　前記空隙の半径が、前記細孔の半径の1．5倍以上である請求項1記載の被記録媒体。

【請求項3】　前記細孔の半径が、2．0～20．0nmの範囲に最大ピークを有する請求項1記載の被記録媒体。

【請求項4】　前記空隙の半径が、50．0～200．0nmの範囲にある請求項1記載の被記録媒体。

【請求項5】　前記インク受容層の細孔容積が、0．4～1．0ml／gの範囲にある請求項1記載の被記録媒体。

【請求項6】　前記インク受容層の細孔容積が、0．4～0．6ml／gの範囲にある請求項5記載の被記録媒体。

【請求項7】　前記細孔半径2．0～20．0nmの細孔容積が、全細孔容積の80％以上である請求項1記載の被記録媒体。

【請求項8】　前記空隙の容積が、インク受容層の体積の1～10％の範囲にある請求項1記載の被記録媒体。

【請求項9】　前記インク受容層の吸水量が、0．4～1．0ml／gの範囲にある請求項1記載の被記録媒体。

【請求項10】　前記インク受容層の面内拡散係数が、0．7～1．0の範囲にある請求項1記載の被記録媒体。

【請求項11】　前記インク受容層の、30ngのインクを1mm² 当たり16×16ドットの密度で印字したときのインクの吸収時間が、400m秒以下である請求項1記載の被記録媒体。

【請求項12】　前記インク受容層の、30ngのインクを1mm² 当たり16×16ドットの密度の印字を100m秒間隔で2回連続したときのインク吸収時間が、600m秒以下である請求項1記載の被記録媒体。

【請求項13】　前記インク受容層の、30ngのインクを1mm² 当たり16×16ドットの密度で印字を100m秒間隔で3回連続したときのインクの吸収時間が、1200m秒以下である請求項1記載の被記録媒体。

【請求項14】　被記録媒体にインクを付与して画像を形成する画像形成方法において、該被記録媒体が、請求項1ないし13のいずれかに記載の被記録媒体であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項15】　前記インクを付与する方式に、インクジェット方式を用いる請求項14記載の画像形成方法。

2

【請求項16】　前記インクジェット方式が、インクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出させる方式である請求項15記載の画像形成方法。

【請求項17】　前記インク液滴を吐出させる方式が、イエロー、シアン、マゼンタの3色のカラーインクを用いてカラー印字を行う方式である請求項14記載の画像形成方法。

【請求項18】　前記3色のカラーインクに加えてブラックインクを用いる請求項17記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いた記録に好適な被記録媒体に関し、とりわけ高速で多色印字を行ったときでも、画像濃度が高く、色調が鮮明であり、ビーディングの発生を抑え、且つインク吸収能力に優れたインクジェット記録に好適な被記録媒体ならびにこれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙等の被記録媒体に付着させ、画像、文字等の記録を行うものであるが、高速低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像、定着が不要等の特徴があり、各種画像の記録装置として情報機器をはじめ各種の用途において急速に普及している。さらに、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されてつつある。

【0003】記録の高速化、高精細化、フルカラー化等の記録特性の向上に伴って記録装置、記録方法の改良が行われてきたが、被記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。

【0004】かかる要求を解決するために、従来から多種多様の被記録媒体の形態が提案されてきた。例えば特開昭52－53012号公報には低サイズの原紙に表面加工用塗料を浸潤させるインクジェット用紙が開示されている。特開昭53－49113号公報には尿素－ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット用紙が開示されている。特開昭56－5830号公報には支持体表面にインク吸収性の塗工層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、同55－51583号公報には被覆層中の顔料として非晶質シリカを用いた例が開示され、同55－144172号公報には水性インクの着色成分を吸着する顔料塗布層を有する受像シートが、同55－146786号公報には水溶性高分子塗工層を用いた例が開示されている。

【0005】また、特開昭60－61286号、同60

－１３７６８５号、同６２－１７４１８２号各公報には多孔質構造のインク受容層をもつ被記録媒体が開示され、さらに米国特許４８７９１６６号、同５１０４７３０号、特開平１－０９７６７８号、同２－２７６６７０号、同５－０２４３３５号、同６－２９７８３１号各公報では、擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を用いたインク受容層を有する記録シートが提案されている。

【０００６】上記に示された思想はインク吸収性、解像度、画像濃度、色彩性、色再現性、透明性等の被記録媒体のそれぞれ特性の改良に関するものであるが、かかる媒体であっても、最近の記録装置の進歩によってフルカラー画像の高速印字が達成されてきたことに伴い、以下の問題点が発生している。

【０００７】（１）高速フルカラー印字は各単色インクを重ね印字することにより行われるが、１色目を印字してから２色目以降の印字を行うまでの１００ｍ秒程度の短い時間の間に１色目のインクを吸収して、かつ染料を定着する必要がある。またフルカラー画像の印字は、各色のインクを重ね印字して行っているため、単位面積当たりの印字インク量が多くなる。

【０００８】従来技術として、特開昭５８－１１０２８７号公報には細孔半径分布に０．２～１０μｍと０．０５μｍ以下にピークをもつ被記録媒体が、同６０－１３７６８５号公報にはインク受容層の容積が３０～３００％の容積をもつ微細連続通気孔をもつ被記録媒体が、同６０－２４５５８８号公報には半径４．０～１００．０ｎｍの細孔をもつアルミナキセロゲルを含有する被記録媒体が、特開平２－２７６６７０号公報には細孔半径４．０～１０．０ｎｍの細孔容積が０．１～０．４ｍｌ／ｇの被記録媒体が開示されている。いずれもインク受容層の細孔半径分布、細孔容積等の多孔質構造を調整してインク吸収速度、インク吸収量を大きくする思想である。

【０００９】さらに特開平５－０２４３３５号、同６－２９７８３１号各公報には、擬ベーマイトとバインダーからなるインク受容層をもつ被記録媒体の、インク受容層の厚みや、顔料とバインダーの比率、インク受容層の塗工量を調整してインク吸収速度やインク吸収量を大きくした被記録媒体が開示されている。

【００１０】しかしながら、前者では、多孔質インク吸収層をもつ被記録媒体は一般に吸水性材料の中ではインク吸収が比較的早いが、インク吸収速度をさらに高くするためには細孔半径を比較的大きくする必要がある。しかし染料は比較的小さな細孔に吸着するため、細孔半径を大きくすると染料定着速度が低下してビーディングやニジミが発生したり、混色部の色彩が悪くなったりする。大小２種類以上の細孔半径のピークをもつ多孔質構造でも、大きな半径の細孔があるとドット形状が不均一になったり、真円度が悪くなったりする問題がある。また細孔半径が大きくなるのに伴ってインク受容層の白濁（ヘイズ）が大きくなって透明性が悪くなったり、色彩性や光学濃度が悪くなるという問題点がある。

【００１１】また後者では、インク吸収量を大きくするためにインク受容層の厚みや塗工量を大きくすると、逆にインク吸収速度が遅くなったり、染料の定着速度が遅くなって多色印字した染料同志が定着する前に混じり合ってしまう問題点があり、さらにバインダー量を減らすとインク受容層の機械的な強度が低下したり、クラックやカールが発生するという問題がある。

【００１２】（２）フルカラー化のためには各色の階調数とその調整が求められているが、階調数を高くするためには印字部の光学濃度を高くすることが、また、階調を調整するためには印字ドットの形状やその均一性が関連してくる。

【００１３】従来技術として、特開昭５５－１１８２９号公報には２層以上の層構成をもち、最表層のインク吸収性を１．５～５．５ｍｍ／分で、第２層のインク吸収性を５．５～６０．０ｍｍ／分とした被記録媒体が開示されている。被記録媒体表面でのインク液滴の広がりを抑えることによって解像度を得る思想であるが、インク吸収速度が極めて遅くなってしまうという問題点がある。

【００１４】また特開昭５５－１４４１７２号公報にはインク中の染料を吸着する顔料を含む受容層を設けた被記録媒体が、同６０－２３２９９０号公報にはカチオン性アルミニウム酸化物を含むインク受容層を設けた被記録媒体が、同６２－２６４９８８号公報にはインク中の染料を析出させる材料を含有する被記録媒体が、さらに特開平１－０９７６７８号公報には吸着能が２０～１００ｍｇ／ｇの物質をインク吸収剤と併用した被記録媒体が開示されている。染料の吸着能の高い材料を用いることによってインク中の染料定着量や定着速度を高くする思想であり、印字部分の耐水性は改善されるが、インク受容層の染料吸着量は、インク受容層を構成する材料の比表面積や塗工量にも依存し、さらにインク吸収速度等の要因もあるため、染料吸着量を規定した物質を用いるだけでは高速多色印字での各色の染料の定着量や定着速度を満足することはできない。

【００１５】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような問題点が解消された、高速でフルカラー印字を行っても良好な画像が得られ、しかもインク吸収速度が早く且つインク吸収量の大きい、さらには染料の定着速度の早い、印字ドットの形状や均一性がよく、印字部の光学濃度が高く、しかも色彩度や透明性がよく、クラックやカールの少ない被記録媒体及び該被記録媒体を用いる画像形成方法を提供することにある。

【００１６】

【課題を解決するための手段】上記の課題・目的は以下に示す本発明によって解決・達成される。すなわち本発

明は、基材上に、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーを主成分とする多孔質インク受容層を備えた被記録媒体において、該インク受容層が、内部に空隙を有し、該空隙が、これより半径が小さい細孔を通してインク受容層表面に連通していることを特徴とする、被記録媒体を開示するものである。

【0017】また本発明は、被記録媒体にインクを付与して画像を形成する画像形成方法において、該被記録媒体が、前記本発明の被記録媒体であることを特徴とする、画像形成方法を開示するものである。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明において、被記録媒体は基材上に、主としてベーマイト構造を示すアルミナ水和物とバインダーから形成されている多孔質インク受容層（以下、インク受容層）が形成された構成である。必要に応じてインク受容層の上に傷つき防止等のために保護層や搬送性向上のために粒子等を含む層を形成することも可能である。

【0019】アルミナ水和物は正電荷をもっているためインク染料の定着がよく、発色がよい画像を得られるのと、黒色インクの茶変、耐光性での変色等の問題点がないために、インク受容層に用いる材料としては好ましいものである。

【0020】本発明の被記録媒体中に用いるアルミナ水和物としては、X線回折法で、ベーマイト構造を示すアルミナ水和物が染料定着性と発色、インク吸収性、透明性がよいので好ましい。

【0021】アルミナ水和物は下記の一般式により定義される。

【0022】$Al_2O_{3-n}(OH)_{2n} \cdot mH_2O$

ただし式中、nは0～3の整数の一つを表し、mは0～10、好ましくは0～5の値を有する。mH_2Oの表現は、多くの場合に結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであり、そのために、mは整数でない値をとることもできる。

【0023】一般にベーマイト構造を示すアルミナ水和物の結晶は、その（020）面が巨大平面を形成する層状化合物であり、X線回折図形に特有の回折ピークを示す。完全ベーマイトの他に擬ベーマイトと称する、過剰な水を（020）面の層間に含んだ構造をとることもできる。この擬ベーマイトのX線回折図形はベーマイトよりもブロードな回折ピークを示す。

【0024】ベーマイトと擬ベーマイトは明確に区別のできるものではないので、本発明では特に断わらない限り、両者を含めてベーマイト構造を示すアルミナ水和物（以下、アルミナ水和物）と言う。（020）面が面間隔及び（020）の結晶厚さは、回折速度2θが14～15°に現れるピークを測定して、ピークの回折角度2θと半値幅Bから、面間隔はブラッグ（Bragg）の式で、結晶厚さはシェラー（Scherrer）の式を用いて求めることができる。（020）の面間隔はアルミナ水和物の親水性・疎水性の目安として用いることができる。　本発明で用いるアルミナ水和物の製造方法としては、特に限定されないが、ベーマイト構造をもつアルミナ水和物を製造できる方法であれば、例えば　アルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミン酸ナトリウムの加水分解等の公知の方法で製造することができる。

【0025】特開昭56－120508号公報に開示されているように、X線回折的に無定形のアルミナ水和物を、水の存在下で50℃以上で加熱処理することによってベーマイト構造に変えて用いることができる。特に好ましく用いることができる方法は、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して酸を添加して加水分解・解膠を行うことによってアルミナ水和物を得る方法である。

【0026】ここで、長鎖のアルミニウムアルコキシドとは、例えば炭素数が5以上のアルコキシドであり、さらに炭素数12～22のアルコキシドを用いると、後述するようにアルコール分の除去、及びアルミナ水和物の形状制御が容易になるため好ましい。

【0027】添加する酸としては有機酸、無機酸の中から1種または2種以上を自由に選択して用いることができるが、加水分解の反応効率及び得られたアルミナ水和物の形状制御、分散性の点で硝酸が最も好ましい。この工程の後に水熱合成等を行って粒子径を制御することも可能である。硝酸を含むアルミナ水和物分散液を用いて水熱合成を行うと、水溶液中の硝酸がアルミナ水和物表面に硝酸根として取り込まれて水分散性を向上させることができる。

【0028】上記アルミニウムアルコキシドの加水分解による方法は、アルミナヒドロゲルやカチオン性アルミナを製造する方法と比較して各種イオン等の不純物が混入し難いという利点がある。さらに長鎖のアルミニウムアルコキシドは加水分解後の長鎖のアルコールが、例えば、アルミニウムイソプロキシド等の短鎖のアルコキシドを用いる場合と比較してアルミナ水和物の脱アルコールを完全に行うことができるという利点もある。加水分解の開始時の溶液のpHを6未満に設定することが好ましい。pHが8を越えると、最終的に得られるアルミナ水和物が結晶質になるので好ましくない。

【0029】また、本発明で用いられるアルミナ水和物としては、X線回折法でベーマイト構造を示すものであれば、二酸化チタン等の金属酸化物を含有したアルミナ水和物を用いることもできる。含有比率はアルミナ水和物の0．01～1．00重量%が光学濃度が高くなるので好ましく、より好ましくは、0．13～1．00重量%であり、染料の吸着速度が速くなって、ニジミやビーディングが発生し難くなる。さらに前記二酸化チタンはチタンの価数が＋4価であることが必要である。二酸化チタンの含有量は硼酸に融解してICP法で調べることができる。またアルミナ水和物中の二酸化チタンの分布

とチタンの価数はＥＳＣＡを用いて分析することができる。

【００３０】アルミナ水和物の表面をアルゴンイオンで１００秒、５００秒エチングして、チタンの含有量の変化を調べることができる。二酸化チタンはチタンの価数が＋４価よりも小さくなると、二酸化チタンが触媒として働くようになってバインダーが劣化してひび割れや粉落ちが発生し易くなる。

【００３１】二酸化チタンの含有はアルミナ水和物の表面近傍だけでもよく、内部まで含有していてもよい。また含有量が表面から内部にかけて変化していてもよい。表面のごく近傍にのみ二酸化チタンが含有されていると、アルミナ水和物のバルクの性質が維持され易いので、さらに好ましい。

【００３２】二酸化チタンを含有したアルミナ水和物の製造方法としては、例えば学会出版センター刊「表面の科学」第３２７頁（田丸謙二編、１９８５年）に記載されているような、アルミニウムアルコキシドとチタンアルコキシドの混合液を加水分解して製造する方法が好ましい。その他の方法としては前記アルミニウムアルコキシドとチタンアルコキシドの混合液を加水分解するときに結晶成長の核としてアルミナ水和物を添加して製造することもできる。

【００３３】二酸化チタンの代わりにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、硼素、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、ジルコニウム、インジウム、燐、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム等の酸化物を含有させて用いることができるが、インク染料の吸着性と分散性の点からは二酸化チタンが最も好ましい。また上記金属の酸化物は着色しているものが多いが、二酸化チタンは無色であるので、その点からも好ましい。

【００３４】アルミナ水和物の形状は、アルミナ水和物を水、アルコール等に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作り、透過型電子顕微鏡で観察して求めることができる。アルミナ水和物の中で擬ベーマイトには前記文献（Rocek J., etal, Applied Catalysis, ７４巻、２９～３６頁、１９９１年）に記載されたように、繊毛状とそれ以外の形状があることが一般に知られている。

【００３５】本発明において繊毛状または平板形状のいずれの形状のアルミナ水和物でも用いることができる。アルミナ水和物の形状（粒子形、粒子径、アスペクト比）はアルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作り、この試料を透過型電子顕微鏡で観察を行うことによって測定することができる。

【００３６】発明者等の知見によれば平板状の形状のほうが針状または毛状束（繊毛状）よりも水への分散性がよく、これを用いてインク受容層を形成すると、アルミナ水和物粒子の配向がランダムになるために、細孔容積が大きく、且つ細孔径分布が幅広くなるのでより好ましい。ここで毛状束形状とは針状のアルミナ水和物が側面同志を接して髪の毛の束のように集まった状態をいう。平板形状の粒子のアスペクト比は特公平５－１６０１５号公報に定義されている方法で求めることができる。アスペクト比は粒子の厚さに対する直径の比で示される。ここで直径とは、アルミナ水和物を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を示すものとする。縦横比はアスペクト比と同じように観察して平板面の最小値を示す直径と最大値を示す直径の比で表わされる。また毛状束形状の場合には、アスペクト比を求める方法は、毛状束を形成する個々の針状のアルミナ水和物粒子を円柱として上下の円の直径と長さをそれぞれ求めて、その比をとって求めることができる。

【００３７】最も好ましいアルミナ水和物の形状は、平板状では平均アスペクト比が３～１０の範囲で、平均粒子直径が１．０～５０ｎｍの範囲が好ましく、毛状束では平均アスペクト比が３～１０の範囲で、平均粒子長さが１．０～５０ｎｍの範囲が好ましい。平均粒子直径または平均粒子長さが上記範囲内であれば光の散乱を抑えることができるためインク受容層の透明性を良好にすることができる。平均アスペクト比が上記範囲内であればインク受容層を形成したときに粒子間に隙間が形成されるため多孔質構造を容易に形成することができる。

【００３８】平均粒子直径または平均粒子長さが上記の範囲の下限よりも小さいと、細孔径分布が狭くなってインク吸収速度が低下し、上記範囲の上限よりも大きいとインク受容層にヘイズが発生し易く透明性が低下する。平均アスペクト比が上記範囲の下限よりも小さい場合には、インク受容層の細孔径分布範囲が狭くなってインク吸収速度が低下し、上記範囲の上限よりも大きい場合には、アルミナ水和物の粒子径を揃えて製造することが困難になる。

【００３９】本発明の被記録媒体は主としてアルミナ水和物とバインダーを用いて多孔質のインク受容層を形成することにより得られる。被記録媒体の各種特性は、用いるアルミナ水和物やバインダーの種類と混合比率、添加剤の種類・添加量、さらにアルミナ水和物を分散した塗工液の分散条件、乾燥時の加熱条件によって変えることができる。

【００４０】本発明におけるインク受容層は、その内部に空隙を有し、該空隙は、これより半径の小さな細孔を通してインク受容層表面に連通した構造を有するものであり、好ましくはインク受容層内部で空隙が細孔により相互に連通した構造を有するものである。

【００４１】前記インク受容層の細孔は、細孔半径分布における最大ピークが２．０～２０．０ｎｍの範囲のも

のが好ましい。この範囲内であればインク吸収速度と染料の定着速度の両者を早くして、ニジミやブリーディングの発生を防止することができる。

【0042】最大ピークの範囲が上記範囲の上限を越えると染料の定着速度が低下してニジミが発生したり、印字されたドットの真円度が低下する傾向にある。また、上記範囲の下限未満では、インク吸収速度が低下し易くなる。

【0043】ここでニジミとは、一定面積にベタ印字したとき、染料で着色された部分の面積が印字面積よりも広く（大きく）なる現象を言い、ブリーディングとは、多色でベタ印字した部分の異色の境界にニジミが発生して、染料が定着しないで混合してしまう現象を言う。

【0044】インク受容層の細孔容積は０．４～１．０ｍｌ／ｇの範囲であることが好ましい。この範囲内であればインク吸収量、インク吸収速度が良好である。さらに前記細孔容積が０．４～０．６ｍｌ／ｇの範囲であればインク受容層のヘイズを低減させて透明性をよくすることができる上に、機械的強度を高めてクラックの発生を抑えることができるのでより好ましい。

【0045】細孔容積が上記範囲の上限を越えるとインク受容層のクラックや剥がれ、粉落ちが発生したり、ヘイズが発生して透明性が低下し易くなる。上記範囲の下限未満ではインク吸収量が不足してインクの溢れが発生したり、インク吸収速度が不足して印字部におけるインクの定着性が低下する傾向にある。さらにインク受容層の単位面積当たりの細孔容積は８ｍｌ／ｍ^{2}以上であることが好ましい。この範囲では高速印字を行ってもインクの溢れが発生しない。さらに好ましくは２０ｍｌ／ｍ^{2}以上の範囲で、多色印字を行ったときでもインクの溢れが発生しない。単位面積当たりの細孔容積が、上記範囲の下限未満では、特に多色印字を行った場合に、インク受容層からインクが溢れて画像にニジミが発生し易い。細孔容積を調整する方法としてはアルミナ水和物の熟成条件や塗工液の分散・乾燥条件の制御等一般的に多孔質材料の細孔容積を調整する方法の中から選択して用いることができる。

【0046】また細孔容積を大きくする方法としては例えば特開昭５６－１２０５０８号公報に記載されている種々の方法を用いることができる。単位面積当たりの細孔容積を上記範囲にする方法は、同様にアルミナ水和物や塗工液、塗工・乾燥条件やインク受容層の厚み等の調整によって達成することができる。

【0047】さらにインク受容層の細孔の細孔容積は、細孔半径２．０～２０．０ｎｍの細孔容積が全細孔容積の８０％以上であることが好ましい。上記範囲内であれば、インク受容層の透明性や表面の平滑度を高くすることができる。上記範囲の下限未満ではインク受容層の透明性が低下したり機械的強度が低下してクラックや粉落ちが発生し易くなる。

【0048】なお、上記したインク受容層の細孔半径分布、細孔容積は窒素吸着脱離方法によって求めることができる。同方法では同時にＢＥＴ比表面積、等温窒素吸脱着曲線も求めることができる。

【0049】次に、本発明におけるインク受容層内部の空隙は、図１及び図２のインク受容層の断面図または写真代用図に示すようにインク受容層の内部のみに存在し、図３に示すように、窒素吸着脱離法や水銀圧入法、Ｘ線小角散乱、レーザー顕微鏡等の一般的な細孔構造の測定方法では測定できない。空隙の半径、容積比率等はインク受容層の断面を電子顕微鏡等で観察して、その写真上で測定して求めることができる。

【0050】本発明におけるインク受容層内部の空隙の役割は、インク受容層表面まで通じた細孔を通してインク受容層内部に浸透してきたインクをインク受容層の横（面内）方向に拡散させることである。これによって細孔内にインクが溜ることによるインク吸収速度の低下を防止することであり、１００ｍ秒程度の短い時間間隔で重ね印字を行ったときの２色目以降のインクの吸収速度を向上させることである。

【0051】インク受容層内部の空隙の半径は、細孔の半径よりも大きいことが必要で、細孔の前記ピーク半径よりも１．５倍以上大きいことが望ましい。上記範囲内では上記した拡散等の役割を十分に果たすことができ、最近の高速フルカラー印字装置での高速で且つ単位面積当たりのインク量が多い印字を行ってもインクを速やかに吸収してインクの溢れを防止することができる。特に望ましい範囲は半径５０．０～２００．０ｎｍの範囲であり、この範囲ではインク吸収層の白濁やクラックの発生を確実に防止することができる。半径が２００．０ｎｍを越えるとインク受容層が白濁し易く、これにより透明性が低下する上に、機械的強度が不足してクラックが入り易くなる。

【0052】空隙の半径が細孔のピーク半径の１．５倍未満では、空隙による拡散等の効果が弱くなって細孔のインク吸収速度を十分には向上できないか、逆にインク吸収速度を低下させたり、多色印字を行ったときに２色目以降の印字でインクの溢れが発生する場合がある。空隙の容積はインク受容層の体積の１～１０％であることが好ましい。この範囲内では被記録媒体を折り曲げたときにもインク受容層にクラックが発生し難くなり、且つ印字部にしわ等の変形が発生し難くなる。

【0053】本発明において、インク受容層の吸水量は０．４～１．０ｍｌ／ｇの範囲が好ましい。この範囲内であれば、多色印字のように繰り返し多量のインクを用いて重ね印字したときのインクの溢れを防止することができる。より好ましい範囲は、０．６～０．９ｍｌ／ｇの範囲であり、この範囲内であれば印字前後のインク受容層の、クラックや変形を防止することができる。吸水量が上記範囲の上限を越えるとインク受容層の機械的強

度が不足してクラックや剥がれ、粉落ちが発生したり、透明性が低下し易く、上記範囲の下限未満では、多色印字を行ったときに2色目以降のインクの吸収速度が低下したり、2色目以降に印字したドットの径が大きくなって混色部の色味の均一性が低下し易い。

【0054】また、インク受容層の吸水量は10～50g／m² の範囲が好ましい。この範囲であれば高速でフルカラー印字のように、特に単位時間当たりのインク付与量が多い印字を行っても、ベーディングやニジミの発生を防止することができる。さらに15～40g／m² の範囲では印字するインク量に対する選択幅が広くなってドット径が印字量に依存せずに一定になる。吸水量が上記範囲の上限を越えると印字するインク量が少ないときにドット径が小さくなって白抜けが発生し易く点描風の不自然な画像になり易く、上記範囲の下限未満では高速でフルカラー印字を行ったときにインクの溢れやビーディングが発生し易くなる。

【0055】ここで吸水量は以下の方法にしたがって測定することができる。インク受容層が形成された被記録媒体を1辺の長さが100mmの正方形に切断する。その中央部にイオン交換水を少量ずつ滴下し、その都度へら等で均一に延ばして吸収させる。この操作をイオン交換水が溢れるまで繰り返す。試料表面に残ったイオン交換水は布等で拭き取る。イオン交換水の吸収前後の被記録媒体の重量差から吸水量を求める。

【0056】本発明において、インク受容層の面内拡散係数は0．7～1．0の範囲が好ましい。この範囲内であれば、100m秒程度の短い時間間隔で2～4色以上の重ね印字を行ったときにもインク吸収速度が低下しない。

【0057】ここでインク受容層の面内拡散係数とは、印字されたインクがインク受容層の面内に拡散するし易さを示す量であり、以下のように前記被記録媒体の吸水量と被記録媒体の1点の吸収量により求めることができる。被記録媒体の1点の吸収量は以下の方法で求めることができる。吸水量と同様に、インク受容層が形成された被記録媒体を一辺の長さが100mmの正方形に切断して、その中央の1点にイオン交換水を少量ずつ滴下して吸収させる。このときに滴下したイオン交換水が、滴下した地点で吸収される前にインク受容層の表面上で広がらないようにすることが必要である。吸水量の測定と同様にこの操作を溢れるまで繰り返してイオン交換水の吸収前後の被記録媒体の重量差から被記録媒体の1点の吸収量を求める。そして、「被記録媒体の1点の吸収量／被記録媒体の吸水量」を求めて面内拡散係数とする。

【0058】本発明のインク受容層のBET比表面積は70～300m² ／gの範囲にあることが好ましく、平均粒子直径または平均粒子長さが1．0～50nmのアルミナ水和物を含むものが好ましい。板状で平均粒子直径が1．0～50nmまたは針状で平均粒子長さが1．0～50nmの微粒子を用い且つインク受容層の比表面積が70～300m² ／gの範囲であれば光の散乱が少なくなるのでインク受容層の透明性が良好となり、且つ前記微細なアルミナ水和物を用いることでアルミナ水和物への染料の定着速度、定着量を高くすることができる。

【0059】BET比表面積が上記範囲の下限よりも小さい場合には、インク受容層が白濁し易く、染料の吸着点が不足するために染料の耐水性が不十分になる場合がある。BET比表面積が上記範囲の上限よりも大きい場合には、インク受容層にクラックが発生し易くなる。

【0060】本発明におけるインク受容層の細孔は、さらに詳しくは、以下に示す細孔構造Aもしくは細孔構造Bとすることができ、必要に応じて選択または併用することができる。

【0061】細孔構造Aでは、前記インク受容層の平均細孔径は2．0～20．0nmで細孔径分布の半値幅は2．0～15．0nmが好ましい。特開平4－267180号、同5－16517号各公報に記載されているように、インク中の染料は特定の半径の細孔に選択的に吸着・定着されるが、この平均細孔半径と半値幅であれば、染料の選択幅が広くなって、染料吸着能と染料吸着速度指数がインク中の染料の種類に依存しなくなる。より好ましい半値幅は4．0～10．0nmの範囲である。この範囲内であればさらに染料の定着速度の選択幅を広くすることができる。ここで平均細孔半径は特開昭51－38298号、特開平4－202011号各公報に示されるように、細孔容積とBET比表面積より求められるものである。また細孔径分布の半値幅とは、平均細孔半径の頻度の半分の頻度である細孔半径の幅を示すものである。平均細孔半径が上記範囲の上限よりも大きくなった場合は、インク中の染料の吸着・定着が低下し画像にニジミが発生し易くなり、上記範囲の下限よりも小さくなった場合には、インクの吸収が低下してビーディングが発生し易い。半値幅が上記範囲の上限よりも大きい場合には、インク中の溶媒成分の吸収が低下してニジミが発生し易くなり、上記範囲の下限よりも小さい場合にはインクの選択の幅が狭くなり、染料や材料組成の異なるインクでの印字で染料の定着速度、定着量やドット径が異なる場合がある。インク受容層の細孔半径分布を幅広くすることは、例えば特願平6－114671号公報に開示されているように、用いるアルミナ水和物の粒子径を不揃いにすることによって実現することができる。

【0062】細孔構造Bは、前記インク受容層の細孔径分布において、2つ以上のピークをもっている構造である。この細孔分布では細孔を機能分離して、比較的大きい細孔でインク中の溶媒成分を早く吸収し、比較的小さい細孔でインク中の染料を早く吸着・定着する。その結果、インク吸収と染料の定着の双方とも良好なインク受

容層を得ることができる。ピークの一つは細孔半径1０．０nm以下が好ましく、より好ましくは1．0～6．0nmである。他のピークは細孔半径1０．０～2０．０nmの範囲が好ましい。

【００６３】本発明ではインク中の溶媒と染料の比率から、細孔半径分布の頻度は、後者の細孔半径1０．０～2０．０nnmのピークが前者細孔半径1０．０nm以下のピークよりも大きいことが好ましい。細孔半径1０．０nm以下の細孔容積は全細孔容積の０．1～1０%であることが染料の定着速度の点で好ましく、より好ましくは1～5%の範囲であり、この範囲内であればインク吸収速度と染料吸着速度の双方とも良好になる。

【００６４】インク受容層の細孔半径分布に複数のピークを2つ以上もたせる方法は、例えば特願平6－114669号公報に開示されているように、用いるアルミナ水和物の水熱合成の時間を長くする、異方性をもつ形状のアルミナを用いる等の方法の中から必要に応じて選択して用いることができる。

【００６５】本発明の被記録媒体はインク受容層の1点に3０ngのインクを滴下して、1mm² 当たり16×16ドットの印字を行ったときの吸収時間が4００m秒以下の範囲であることが好ましい。上記範囲内であれば高速で印字したときにインクの吸収速度不足による溢れやニジミが発生することを防ぐことができる。上記範囲の上限を越えるると印字速度を早くしたときにインクの溢れやビーディングが発生し易くなる。さらに本発明の被記録媒体は、インク受容層に3０ngインクを1mm² 当たり16×16ドットの印字を1００m秒間で2回連続して行ったときの吸収時間が、6００m秒以下の範囲であることが好ましい。その上、同じ印字を3回連続して行ったときの吸収時間が12００m秒以下の範囲であることが好ましい。上記範囲内であれば高密度印字を行ったときでもインクの溢れが発生しない上に、多色印字を行ったときに、前に印字されたインクの影響による後に印字したインクの吸収速度の低下がなくなる。上記範囲の上限を越えると高速印字や多色印字を行ったときにインクの溢れやビーディングが発生する場合がある。上記インク吸収時間は被記録媒体のインク受容層の細孔構造を内部空隙とそれと連通する細孔をもつようにすることで達成することができる。

【００６６】本発明の被記録媒体中のアルミナ水和物の（０２０）面の面間隔は０．617nmを越え、０．62０nm未満の範囲が好ましい。この範囲内ではインクの染料や材料の選択幅を広くすることができる。疎水性、親水性の染料のいずれの染料を用いて印字しても、あるいは併用してもニジミやハジキが少なくなり、さらに各染料の光学濃度やドット径が均一になる。

【００６７】この理由は（０２０）面の面間隔が上記範囲内であれば、被記録媒体中のアルミナ水和物の疎水性、親水性の量比率が適度な範囲であるため、各種染料の定着及び溶媒の吸収がよく、またバインダー樹脂との結合力も強くなるためクラックが発生せず、且つアルミナ水和物の層間に含まれる水分量も定量で多過ぎないためカールも小さくなると推測している。

【００６８】（０２０）面の面間隔が上記範囲の下限未満では触媒活性点が増えるため印字部の経時変色が起こり易くなる。さらにアルミナ水和物表面の疎水性が強くなるため、インクへの濡れ性が不足してハジキが生じたり、親水性の染料では逆にニジミやビーディングが発生し易くなり、さらにバインダー樹脂との結合力が弱くなるためクラックや粉落ちが発生し易くなる。

【００６９】（０２０）面の面間隔が上記範囲の上限を越えるとアルミナ水和物の層間に含まれる水分が多くなって、製造時や経時で変化する水分量が多くなるため、被記録媒体にカールやクラックが発生し易くなる。また吸水率が高いため、環境条件によってカールやタックが発生したり、インク吸収量や吸収時間が変化し易い。さらにアルミナ水和物表面が親水性になるため、疎水性の強い染料を用いた場合にはニジミやビーディングが発生し易くなり、且つ染料の耐水性が低下し易い。

【００７０】（０２０）面の面間隔を上記範囲内に調整する方法は、例えば（０２０）面の面間隔が０．617nmを越え０．62０nm未満であるアルミナ水和物の粉末を用いて分散液を作り、アルミナ水和物の転移温度以下の温度で乾燥してインク受容層を設ける方法、アルミナ水和物の分散液を（０２０）面の面間隔が０．617nmを越え０．62０nm未満になる温度で乾燥してインク受容層を形成する方法、（０２０）面の面間隔が０．617nm以下のアルミナ水和物と（０２０）面の面間隔が０．62０nm以上の水和物を混合して用いる方法であり、これらの方法の中から必要に応じて選択して用いることができる。

【００７１】本発明における被記録媒体中のアルミナ水和物の（０２０）面の結晶厚さは6．０～1０．０nmの範囲が好ましく、この範囲内であると透明性、吸収性及び染料吸着性・定着性がよく、クラックが少なくなる。上記範囲の下限未満では染料吸着性・定着性は低下して印字部の光学濃度が低くなる傾向にある。またバインダーとの結合力が弱くなってクラックが発生し易くなる。上記範囲の上限を越えるとヘイズが発生するため透明性が低下し、さらに印字部の光学濃度が低くなる傾向にある。発明者等の知見によれば、（０２０）面の面間隔と（０２０）面の結晶厚さは相関があるので、（０２０）面の面間隔が上記範囲内であれば（０２０）面の結晶厚さを6．０～1０．０nmの範囲に調整することができる。

【００７２】前記インク受容層の細孔構造等は用いるアルミナ水和物で決まるのではなく、バインダーの種類や混合量、塗工液の濃度、粘度、分散状態、塗工装置、塗工ヘッド、塗工量、乾燥風の風量、温度、送風方向等の

種々の製造条件によって変化するので本発明で請求しているインク受容層の特性を得るためには製造条件を最適な範囲に制御する必要がある。

【0073】本発明では、アルミナ水和物にその他の添加物を加えて用いることができる。添加物としては、各種金属酸化物、2価以上の金属の塩、カチオン性有機物質の中から必要に応じて自由に選択して用いることができる。

【0074】金属酸化物としては、シリカ、シリカアルミナ、ボリア、シリカボリア、マグネシア、シリカマグネシア、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛等の酸化物、水酸化物、2価以上の金属の塩としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の塩、塩化マグネシウム、臭化カルシウム、硝酸カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛等のハロゲン化物塩、カオリン、タルク等が好ましい。カチオン性有機物質としては4級アンモニウム塩、ポリアミン、アルキルアミン等が好ましい。添加物の添加量としては、顔料の20重量%以下がよい。

【0075】本発明で用いるバインダーとしては、水溶性高分子の中から1種または2種以上を自由に選択して用いることができる。例えばポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、SBRラテックス等の共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体等が好ましい。

【0076】アルミナ水和物とバインダーの混合比は重量基準で5：1～20：1の間から任意に選択できる。バインダーの量が上記範囲の下限よりも少ない場合はインク受容層の機械的強度が不足して、ひび割れや粉落ちが発生し易く、上記範囲の上限よりも多い場合は細孔容積が少なくなってインクの吸収性が低下する。

【0077】アルミナ水和物、バインダーには必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤を必要に応じて添加することも可能である。耐水化剤としてはハロゲン化第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩ポリマー等の公知の材料の中から自由に選択して用いることができる。

【0078】本発明においてインク受容層を形成するために用いる基材としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、ポリエチレン等を用いたレジンコート紙等の紙類や熱可塑性フィルムのようなシート状物質であれば使用でき、特に制限はない。熱可塑性フィルムの場合はポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等の透明フィルムや、顔料の充填または微細な発泡による不透明化したシートを用いることもできる。

【0079】本発明の被記録媒体の形成方法は、アルミナ水和物を含む分散液にバインダーを添加してから基材上に塗工・乾燥してインク受容層を形成することができる。また、必要に応じて後乾燥や裁断、梱包、検査等を行うことができる。

【0080】本発明において内部空隙とそれらを連通してインク受容層表面まで貫通する細孔をもつインク受容層を形成する方法は、特に制限はないが以下の4種類の方法の中から1種または2種以上の方法を選択して用いることができる。

（1）アルミナ水和物とバインダーを含む分散液を基材に塗工してから乾燥条件を制御して表面付近を先に乾燥させて空隙のない膜を形成してから、内部に残った溶媒成分を乾燥してインク受容層を形成する方法。

（2）アルミナ水和物の凝集体を作り、前記アルミナ水和物の凝集体と、これを含む分散液の表面張力を高くする材料または膜形成力の強い材料を添加して塗工・乾燥してインク受容層を得る方法。

（3）アルミナ水和物の分散液に、分散液の分散媒よりも沸点の高い溶媒を添加してから基材に塗工して、前記高沸点溶媒の沸点以下の温度で表面付近を乾燥させて緻密な膜を形成してから内部に残った溶媒を徐々に乾燥させる方法。または前記分散液に、分散液の表面張力を高くする材料または膜形成力の強い材料を添加して塗工・乾燥する方法。

（4）アルミナ水和物の凝集体とバインダーを含む分散液を基材に塗工した上に、凝集させていない微粒子アルミナ水和物とバインダーを含む分散液を塗工して乾燥させる方法。

【0081】アルミナ水和物の凝集体を形成する方法は、アルミナ水和物を含む水分散液にアニオン、カチオン、塩等の電解質をチクソ性を示さない程度の量を添加する方法、アルミナ水和物を自己凝集させて2次または3次以上の大きなキセロゲルを作り、湿式または乾式の粉砕処理、さらに必要に応じて分級処理を行う方法、アルミナ水和物を含む水分散液にシェアーを加えて凝集させる方法、アルミナ水和物を含む水分散液を一度乾燥させて一次粒子間の結合をもったキセロゲルを形成する方法、アルミナ水和物のヒドロゲルに酸等の分散剤を添加してから、所定の粒子径になるまで分散処理を施す方法、アルミナ水和物に有機物質等を添加してグラフト重合等の方法で造粒する方法等がある。アルミナ水和物の凝集体を用いる場合、空隙の大きさを本発明の規定範囲内にするためには凝集体の粒子直径は0．1～50μmの範囲が好ましい。

【００８２】分散液の表面張力を高くする材料または膜形成力の高い材料としては、メラミン系材料、アルデヒド系材料、硼酸または硼酸塩等のバインダーを架橋させることのできる材料（架橋剤）、または比較的高分子量の樹脂、例えば重合度２０００以上のポリビニルアルコール樹脂、アクリル系樹脂等が好ましく用いられる。分散液の分散媒よりも沸点の高い溶媒としては、例えばＤＭＦ、エチレングリコール、プロピレングリコールまたはそれらのエステル等、沸点が１００℃以上で１８０℃以下の溶媒が好ましく用いられる。

【００８３】アルミナ水和物を含む分散液の分散処理方法としては、一般に分散に用いられている方法の中から選択して用いることができる。用いる装置としてはボールミルやサンドミル等の粉砕型の分散機よりもホモミキサーや回転羽等の緩やかな攪拌の方が好ましい。ずり応力は分散液の粘度や量、容積によって異なるが、０．１～１００．０Ｎ／m^2 の範囲が好ましい。上記範囲以上の強いずり力を加えると分散液がゲル化したり、結晶構造が変化して無定形になる。さらに０．１～２０．０Ｎ／m^2 の範囲であれば細孔構造が破壊されて細孔容積が小さくなるのを防止できるのでより好ましい。

【００８４】分散時間は分散液の量や容器の大きさ、分散液の温度等によって異なるが、３０時間以下が結晶構造の変化を防止する点から好ましく、さらに１０時間以下であれば細孔構造を上記範囲内に制御することができる。分散処理中は分散液の温度を冷却または保温等を行って一定範囲に保ってもよい。好ましい温度範囲は分散処理方法、材料、粘度によって異なるが１０～１００℃である。上記範囲下限より低いと分散処理が不十分であったり、凝集が発生する。上記範囲上限より高いとゲル化したり、結晶構造が無定形に変化する。

【００８５】本発明においては、インク受容層を設ける場合のアルミナ水和物分散液の塗工方法としては一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー装置等を用いることができる。分散液の塗工量は乾燥固形分換算で０．５～６０ｇ／m^2 が好ましく、この範囲内であればインク吸収量とインク吸収速度を満足することができる。その上印字された染料の定着速度、定着量も満足することができ、印字部のニジミが少なく且つ耐水性もよい。

【００８６】さらに好ましくは乾燥固形分換算で５～４５ｇ／m^2 の範囲であり、この範囲内であればクラックやカールを防止することができる。上記範囲の上限よりも塗工量が多くなるとクラックが入り易くなる上にインク吸収速度が遅くなってしまい、上記範囲の下限よりも塗工量が少なくなるとインク吸収量が不足する上に、染料吸着速度指数も低下してしまう。また必要に応じて塗工後にカレンダーロール等を用いてインク受容層の表面平滑性をよくすることも可能である。

【００８７】本発明の画像形成方法に使用されるインクは、主として色剤（染料或いは顔料）、水溶性有機溶剤及び水を含むものである。染料としては、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素等に代表される水溶性染料が好ましく、上記の被記録媒体との組み合わせにより定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものであれば、いずれの染料でもよい。

【００８８】水溶性染料は、一般に水または水と有機溶剤からなる溶媒中に溶解して使用するものであり、これらの溶媒成分としては、好ましくは水と水溶性の各種有機溶剤等との混合物が使用されるが、インク中の水分含有量が、２０～９０重量％の範囲内となるように調整するのが好ましい。

【００８９】上記水溶性の有機溶剤としては、例えばメチルアルコール等の炭素数が１～４のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、アセトン等のケトンまたはケトンアルコール類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール等のアルキレン基が２～６個の炭素数を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテール類等が挙げられる。

【００９０】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングエリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類が好ましい。多価アルコール類は、インク中の水が蒸発し、水溶性染料が析出することに基づくノズルの目詰まり現象を防止するための潤滑剤としての効果が大きいため、特に好ましい。

【００９１】インクには可溶化剤を加えることもできる。代表的な可溶化剤は、含窒素複素環式ケトン類であり、その目的とする作用は、水溶性染料の溶媒に対する溶解性を飛躍的に向上させることにある。例えばＮ－メチル－２－ピロリドン、１，３，－ジメチル－２－イミダゾリジノンが好ましく用いられる。さらに特性の改善のために、以下の添加剤を加えて用いることもできる。粘度調整剤、界面活性剤、表面張力調整剤、ｐＨ調整剤、比抵抗調整剤等。

【００９２】前記被記録媒体に上記インクを付与して記録を行う方法は、インクジェット記録方法であり、該記録方法はインクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であればいかなる方法でもよい。特に特開昭５４－５９９３６号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方

式は有効に使用することができる。

【0093】前記引用した先行技術と比較検討した結果、本発明と従来技術との差異は以下に示す通りである。

（1）特開昭58－11287号公報には細孔半径分布に0．2～10μmの範囲と0．05μmの範囲のそれぞれにピークをもつインク受容層を有する被記録媒体が開示されている。さらに0．05μm以下の細孔容積が0．2ml／g以上であることも開示されている。ここで開示されている思想は、印字されインクはシート表面の大きな細孔に一度吸収されて、その後で細孔容積の大きな0．05μm以下の細孔に取り込まれていくものである。それに対して本発明は、インク受容層は内部にある空隙と、それらを相互に連通しインク受容層表面まで連通する細孔をもつ構造である。

【0094】本発明も前記従来技術と同じように2種類の細孔をもっているが異なった細孔構造である。インク受容層内部の空隙自体は表面まで連通していないので細孔半径分布に現れない。思想的には以下の2点で異なっている。第1の相違点は、インク受容層の表面まで貫通するのは比較的細孔半径の小さい細孔のみで、この細孔で印字されたインクを吸収する。この細孔の最大半径を2．0～20．0nmにすることで、インク受容層の透明性とインク吸収速度をよくすることができる。第2の相違点は、細孔よりも半径が大きい空隙はインク受容層内部のみにあって、細孔と連結して細孔のインク吸収速度を向上させ、且つ細孔が吸収したインクを急速にインク受容層の面内方向に拡散させる。そのため高速重ね印字のときでも前に印字された履歴を受けずに高速にインク吸収を行うことができる。また、多色印字したドットの形状が、記録順序や前の印字の履歴に関係なく均一になる。これらの思想は前記従来例には記載されていないものである。

【0095】（2）特開昭55－11829号公報には2層以上の層構成をもち、最表層のインク吸収性を1．5～5．5mm／分で、第2層のインク吸収性を5．5～60．0mm／分とした被記録媒体が開示されている。被記録媒体表面でのインク液滴の広がりを抑えることによって解像度を得る思想である。それに対して本発明は、インク受容層は内部に空隙と、空隙を連通しインク受容層表面まで貫通した細孔をもつ構造である。前記細孔の最大ピークの半径を2．0～20．0nmに制御してインクの吸収速度と染料の定着速度を共に早くすることによって、印字されたインク液滴がインク受容層表面で広がる前に吸収、定着されて、ドット形状の制御を行って解像度を得る思想である。さらに空隙によって細孔のインクの吸収速度をさらに早くして、且つ細孔が吸収したインクを面内に拡散することによって多数回印字を行うときのインクの吸収速度の低下も防ぐことができる。これらの思想については上記従来例には記載されていない。

【0096】（3）特開昭60－245588号公報には細孔半径4．0～100．0nmのアルミナキセロゲルを用いた被記録媒体が、特開平2－267760号公報には擬ベーマイトを用いていて細孔半径4．0～10．0nmの細孔容積が0．1～0．4ml／gであるインク受容層をもつ被記録媒体が開示されている。特定の細孔構造のアルミナ水和物を用いることによってインク受容層の透明性やインク吸収性、発色、解像度等を得る思想である。

【0097】本発明はインク受容層は空隙とそれを連通しインク受容層表面まで貫通する細孔をもつ構造であり、高速で多数回の重ね印字での良好なインク吸収速度と、インク吸収性やドット形状の均一性を得る思想である。これらの思想は上記従来例には記載がない。

【0098】（4）特開昭60－61286号公報にはインク受容層の厚み方向に形成され、表面に貫通した細孔をもつ被記録媒体が開示されていて、その製造方法としては顔料を含む分散液に凝集剤等を添加して塗工液に構造粘性（チクソトロピー性）を付与させることによって三次元凝集立体構造を形成することが開示されている。同60－137685号公報にはインク受容層の体積の30～300％の微細連続通気孔をもつ被記録媒体が開示されていて、微細孔連続通気孔は水不溶性で水より不揮発性の液体を水に乳化混合した液を用いて顔料、バインダーの分散液を作って形成する方法も開示されている。同62－174182号公報には炭酸カルシウム、カオリン等の無機顔料を含む分散液にpH調整、加温、冷却、無機または高分子凝集剤の添加等の手段で凝集させた凝集体で、水銀圧入法で測定した直径が0．1μm以上である細孔をもっている凝集体を含む被記録媒体が開示されている。それに対して本発明の被記録媒体は前記した細孔構造をもち、前記従来技術とは異なるものである。インク吸収機構等については上記従来例では記載がない。

【0099】（5）特開平5－24335号公報にはバインダーと擬ベーマイトからなる多孔質層を20～100μmの厚さでもち、溶媒吸収量が5ml／m²である被記録媒体が開示されている。多孔質の細孔構造は平均細孔半径が1．5～5．0nmで、平均細孔半径の±1nmの細孔容積が全細孔容積の45％以上であることが示されている多孔質層の厚みを制御することによってインク吸収量を制御する思想である。それに対して本発明の被記録媒体は上記インク受容層内部の空隙とそれらを連通する細孔をもつ構造である。この構造によって高速印字での良好なインク吸収性や多数回印字での良好な吸収性を得るものである。これらの思想については上記従来例では記載がない。

【0100】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的

に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。本発明において使用した諸物性の測定は下記の装置、インク、方法によって行った。なお、組成等の配合割合を示す部数は、特記されない限り重量基準に拠る。

【0101】（A：印字装置）1mmに16本の割合のノズル間隔で、128本のノズルを備えたドロップオンデマンドタイプのインクジェットヘッドをY，M，C，Bkの4色分備え、ノズル列と垂直方向に走査して画像形成するインクジェットプリンターを用いて、下記組成のインクで、1ドットの印字につき30ngのインクを吐出させてインクジェット記録を行った。また1mm²当たり16×16ドットでの単色インクの印字でのインク量を100％として、単色インクを2色用いた2色印字では、インク量が単色印字の2倍になるので200％、以下同様に3色、4色印字をそれぞれ300％、400％とした。さらに上記の100～400％印字を重ねて行うことによって800％までの印字を行った。

【0102】（B：インク染料）

Y ： C．I．ダイレクトイエロー86

M ： C．I．アッシドレッド35

C ： C．I．ダイレクトブルー199

Bk： C．I．フードブラック2

（C：インク組成1（単色インク））

染料	3部
ジエチレングリコール	5部
ポリエチレングリコール	10部
水	82部

（D：インク組成2（クリアーインク））

ジエチレングリコール	5部
ポリエチレングリコール	10部
水	85部。

【0103】（1．インク吸収時間、インク吸収量）染料はBkで、インク組成1のインクを用いて、前記記録装置で被記録媒体の1点に1ドット分として30ngインクを吐出して、1mm²当たり16×16ドットの印字（印字量100％）及び、1mm²当たり16×16ドットの印字を印字間隔100m秒で2～3回連続して（印字量200％、300％）行って、印字部のインク吸収過程を顕微鏡を通してビデオに収録してフレーム数よりインク吸収時間を求めた。

【0104】同様に1mm²当たり16×16ドットの印字（印字量100％）から、1mm²当たり32×32ドットの印字（印字量400％）までの多色ベタ印字を行って、印字直後のインク吸収による被記録媒体表面のインクの乾燥状態を記録部に指で触れて調べた。インク量400％でインクが指に付着しないものを「◎」、インク量300％でインクが指に付着しないものを「○」、インク量100％でインクが指に付着しないものを「△」、同100％でインクが指に付着すれば「×」とした。

【0105】（2．ドット直径）インク組成2のクリアーインクを用いて、前記装置で被記録媒体に1ドット分として30ngのインクを1mm²当たり16×16ドットの印字（インク量100％）を1～3回100m秒間隔で重ね印字し、さらにクリアーインク印字部に、Y，M，C，Bkの染料でインク組成1のインクを用いて低密度の印字を行ってドット直径の比を求めた。クリアーインクなし部に印字したドットを1色目、クリアーインク100％、200％、300％印字部に印字したドットをそれぞれ2，3，4色目とした。

【0106】一般に2色目以降はドット直径が1色目よりも大きくなるので、1色目に印字した印字ドットの直径を基準として2色目～4色目のドット直径の比を求めた。各大きさのドットについて画像とドットの直径比を比較してドット直径比が1．0～1．2を良好とした。各色について2色目、3色目ドットの直径比がそれぞれ良好であれば「○」、いずれかの色で2色目までのドット直径比が良好であれば「△」、いずれかの色で2色目のドット直径比が良好でなければ「×」とした。

【0107】（3．真円度）インク組成2のクリアーインクを用いて、前記装置で被記録媒体に1ドット分として30ngのインクを1mm²当たり16×16ドットの印字（インク量100％）を1～3回100m秒間隔で重ね印字し、さらにクリアーインク印字部にY，M，C，Bkの染料でインク組成1のインクを用いて低密度の印字を行ってドット直径の比を求めた。クリアーインクなし部に印字したドットを1色目、クリアーインク100％、200％、300％印字部に印字したドットをそれぞれ2，3，4色目とした。

【0108】各色の印字ドットの真円度を特開昭61－3777号公報に記載された方法と同じ方法で求めた。真円度はドットが真円ならば1．0になり、ドットの周辺がギザギザが激しくなるほど大きな値になる。各形状のドットに付いて画像と真円度を比較して真円度が1．5以下を良好とした。印字インク量が300％で各色の真円度がそれぞれ良好であれば「○」、インク量100％で真円度が良好であれば「△」、同条件で真円度が不良であれば「×」とした。

【0109】（4．光学濃度）Y，M，C，Bkそれぞれの染料で、インク組成1のインクを用いて、前記装置を用いて、各色の印字インク量100％（単色）でベタ印字した画像の光学濃度を、マクベス反射濃度計RD－918を用いて評価した。透明な基材上にインク受容層を形成した場合には、被記録媒体の裏側に電子写真用紙（EW－500キャノン社製）を置いて測定した。

【0110】（5．混色部の色味）Y，M，C，Bkそれぞれの染料でインク組成1のインクを用い、前記装置を用いて橙色（Y＋M）、緑色（Y＋C）、紫色（M＋C）、黒色（Y＋M＋C）の印字を各色の印字インク量100％で順序を変えて印字を行った。印字順序を変え

たときの色味の差をインク受容層の表面と裏面で目視で観察した。上記4色の混色部中3色以上で色味の差がなければ「○」、1色～2色で色味の差がなければ「△」、各色で色味に差があれば「×」とした。

【0111】（6．ニジミ、ブリーディング、ビーディング、ハジキ）Y，M，C，Bkそれぞれの染料でインク組成1のインクを用いて、前記装置を用いて印字インク量100％（単色）から400％（4色）まで変えたベタ印字して、ニジミ、ブリーディング、ビーディング、ハジキをインク受容層の表面と裏面で目視で評価した。印字インク量300％で発生していなければ「○」、インク量100％で発生していなければ「△」、同条件で発生すれば「×」とした。

【0112】本発明ではニジミ、ブリーディング、ビーディング、ハジキは以下のように定義する。ニジミとは、一定面積にベタ印字したとき、染料で着色された部分が印字の面積よりも広く（大きく）なる現象を言う。ブリーディングとは、多色でベタ印字した部分の境界にニジミが発生して、染料が定着しないで混合してしまう現象を言う。ビーディングとは、被記録媒体に印字されたインク液滴が吸収等の過程で凝集して大きな液滴になるために発生する現象である。視覚的にはビーズ球程度の大きさの色ムラとして認識されるものである。ハジキ＊とはベタ印字した部分で、染料で着色されない部分のことを言う。

【0113】（7．透明性）透明PETフィルムにアルミナ水和物を塗工した試料をJIS K－1705にしたがってヘイズメーター（日本電色社製、NDH－1001DP）でヘイズを測定した。

【0114】（8．クラック）試料を297×210mmの大きさに切断してクラックの長さを目視で測定した。1mm以上長さのクラックのないものを「○」、5mm以上のクラックのないものを「△」、5mm以上のクラックのあるものを「×」とした。

【0115】（9．カール）試料を297×210mmの大きさに切断して、平らな台の上に静置してハイトゲージで反り量を測定した。反りが1mm以下のものを「○」、同3mm以下を「△」、同3mm以上を「×」とした。

【0116】（10．タック）被記録媒体の表面を指で触って付着しなければ「○」、付着すれば「×」とした。

【0117】（11．BET比表面積、細孔半径分布、細孔容積、等温脱離曲線特性）被記録媒体を十分加熱・脱気してから窒素吸着脱離法を用いて測定した。

測定装置：COULTER 社製、オムニソーブ360。
・BET比表面積の計算はBrunauerらの方法を用いた。
（J. Am, Chem. Soc.，60巻、309，1938年）
・細孔径、細孔容積の計算はBarrett らの方法を用いた。
同じ方法で細孔半径2～20nmの細孔容積も同じ方法で求めた。
（J. Am, Chem. Soc.，73巻、373，1951年）
・平均細孔半径の計算はGreggらの方法を用いた。
（吸着表面積及び有孔度Academic Press, 1967）
・細孔径分布の半値幅は、細孔半径分布図で平均細孔半径の頻度の半分の頻度である細孔半径の幅から求めた。
・等温窒素吸脱着曲線から、最大吸着ガス量の、90％の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差（ΔP）を求めた。

（12．空隙の半径・容積率）被記録媒体をミクロトームで切断してインク受容層を薄片にして透過電子顕微鏡（日立社製、H－600）でインク受容層の断面を倍率20万倍になるように写真撮影して受容層内部の空隙の半径を求めた。また同写真より空隙の面積を求めて写真の全面積に対する比率を求めて容積率（％）を導いた。

【0118】（13．吸水量・面内拡散指数）インク受容層が形成された被記録媒体を1辺の長さが100mmの正方形に切断する。その中央部にイオン交換水を少量ずつ滴下し、その都度へら等で均一に延ばして吸収させる。この操作をインクが溢れるまで繰り返す。試料表面に残ったイオン交換水は布等で拭き取る。イオン交換水の吸収前後の被記録媒体の重量差から吸水量を求める。さらに以下の方法で被記録媒体の1点の吸収量を求めて、被記録媒体の1点の吸収量／被記録媒体の吸水量を求めて面内拡散係数とする。インク受容層の形成された被記録媒体を1辺の長さが100mmの正方形に切断して、その中央の1点にイオン交換水を少量ずつ滴下して吸収させる。このときに滴下したイオン交換水が、滴下した地点で吸収される前にインク受容層の表面上で広がらないようにすることが必要である。インク吸収量の測定と同様にこの操作を溢れるまで繰り返してイオン交換水の吸収前後の被記録媒体の重量差から被記録媒体の1点の吸収量を求める。

【0119】（14．（020）面の面間隔、（020）面の結晶厚さ）粉末は試料セルを用い、被記録媒体

をシート形状のまま試料台に設置した。

X線回折装置（理学電機社製、RAD－2R）．ターゲット：CuKα
光学系：広角ゴニオメーター（グラファイト湾曲モノクロメーター付き）
ゴニオ半径：185mm、スリット：DS1° RS1° SS0．15mm
X線源の管電圧、管電流：40kV，30mA
測定条件：2θ－θ法
　2θ＝0．002°おきにデータをとる。コンティニアススキャン
　2θ＝10°～30°，1°／分
・面間隔（d）はブラッグ（Bragg）の式で求めた。
　d＝λ／2sinθ　　［式1］
・結晶厚さ（E）はシェラー（Scherrer）の式で求めた。
　E＝0．9λ／Bcosθ　［式2］
ここで、λはX線の波長、2θはピーク回折角度、Bはピークの半値幅。

（15．粒子形状）アルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作り、この試料を透過型電子顕微鏡（日立社製、H－500）で観察してアスペクト比、縦横比、粒子形を求めた。

【0120】（16．二酸化チタン量の分析）二酸化チタンの含有量は、アルミナ水和物を硼酸塩に融解させてICP法（セイコー電子社製、SPS4000）で調べた。二酸化チタンの分布はESCA（Surface Science Instruments 社製、Model 2803）を用いて分析した。アルミナ水和物の表面をアルゴンイオンで100秒、500秒エッチングして、含有量の変化を調べた。

【0121】（アルミナ水和物合成例1，2）米国特許4242271号公報に記載された方法でアルミニウムアルコキサイドを製造した。米国特許4202870号公報に記載された方法で前記アルミニウムドデキシドを＊加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物の固形分が7．9重量%になるまで水を加えた。アルミナスラリーのpHは9．5であった。3．9重量%の硝酸溶液を加えてpHを調整した。

【0122】表1に示す熟成条件でアルミナ水和物のコロイダルゾルを得た。このアルミナ水和物のコロイダルゾルを入口温度120℃でスプレー乾燥してアルミナ水和物粉末を得た。アルミナ水和物の結晶構造はベーマイトで、粒子形状は平板形状であった。アルミナ水和物の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表1に示す。

【0123】

【表1】

熟成条件、測定結果	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
熟成前pH	6.0	7.1	6.3	6.7	----
熟成温度（℃）	158	53.5	167	53.8	----
熟成期間	4.2時間	8.7日間	4.6時間	9.3日間	----
熟成装置	オートクレーブ	オーブン	オートクレーブ	オーブン	----
二酸化チタン含有量（ICP、重量%）	----	----	0.150	0.150	----
二酸化チタン含有量（ESCA、重量%）	----	----	0.110	0.110	----
同表面エッチング後					
100秒	----	----	0.051	0.051	----
500秒	----	----	0.000	0.000	----
粒子形状	板状	板状	板状	板状	針状
平均粒子径（nm）	27.2	30.1	24.6	25.5	20.0
アスペクト比	6.4	8.6	5.7	8.1	3.0
面間隔（nm）	0.618	0.619	0.618	0.619	0.619
結晶径（nm）	7.6	7.3	7.4	7.4	6.7

（アルミナ水和物合成例3．4）実施例1と同じ方法でアルミニウムドデキシドを製造した。実施例と同じ方法で同アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。前記アルミニウムドデキシドとイソプロピルチタン（キシダ化学社製）を重量混合比が100：5の比になるように混合した。前記アルミナスラリ

ーを結晶成長の核として，実施例１と同じ方法で加水分解を行って二酸化チタン含有アルミナスラリーを製造した。アルミナ水和物の固形分濃度が７．９重量％になるまで水を加えた。アルミナスラリーのｐＨは９．５であった。３．９重量％の硝酸溶液を加えてｐＨを調整した。

【０１２４】表１に示す熟成条件でアルミナ水和物のコロイダルゾルを得た。このアルミナ水和物のコロイダルゾルを実施例１と同じようにスプレー乾燥してアルミナ水和物を得た。実施例１と同じようにアルミナ水和物はベーマイト構造で，平板形状であった。アルミナ水和物の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表１に示す。二酸化チタンは表面近傍にのみ存在していた。

【０１２５】（アルミナ水和物合成例５）特開平５－３２４１４号公報の比較例１の方法にしたがってアルミナゾルを合成した。実施例１と同じ方法で前記アリミナゾルをスプレー乾燥してアルミナ水和物を得た。アルミナ水和物はベーマイト構造で，針状の粒子形状であった。測定結果を表１に示す。

【０１２６】［実施例１］合成例１のアルミナ水和物粉末をイオン交換水に分散して固形分濃度１５重量％の分散液Ａを得た。このアルミナ水和物の分散液Ａに塩化ナトリウム（キシダ化学）をアルミナ水和物固形分量の１／１５０になる量（重量基準）を添加した。ホモミキサー（特殊機化）で２０００回転／分で５分間攪拌して分散液Ｂを得た。これとは別にポリビニルアルコール（ゴーセノールＮＨ１８，日本合成化学工業社製）を同じようにイオン交換水に溶解・分散して固形分濃度１０重量％の分散液Ｃを得た。

【０１２７】上記アルミナ水和物分散液Ｂとポリビニルアルコール分散液Ｃを，ポリビニルアルコール固形分とアルミナ水和物固形分が重量混合比で１：１０になる量を計量・混合して，前記ホモミキサーで８０００回転／分で１０分間攪拌して混合分散液Ｄを得た。厚み１００μｍの透明ＰＥＴフィルム（ルミラー，東レ社製）の上に，前記混合分散液Ｄをダイコートした。前記分散液が塗布されたＰＥＴフィルムをオーブン（ヤマト科学社製）に入れて，温度１００℃で５分間加熱・乾燥して塗工層の表面付近を急速に乾燥した。さらにオーブンで１２０℃まで温度を上げながら乾燥して厚さ３０μｍのインク受容層が形成された被記録媒体を得た。その後で同じオーブンを用いて１２０℃で１０分間加熱処理を行った。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表２に示す。

【０１２８】

【表２】

製造条件・測定項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
アルミナ水和物	合成例1	合成例1	合成例1	合成例1
面間隔（nm）（020）面	0.618	0.618	0.618	0.618
結晶径（nm）（020）面	7.5	7.5	7.5	7.5
BET比表面積（m²/g）	290	228	235	231
平均細孔半径（nm）	6.7	7.1	7.3	6.8
半値幅（nm）	5.0	5.0	5.0	5.0
細孔分布極大1（nm）	7.0	7.0	7.0	7.0
細孔分布極大2（nm）	----	----	----	----
細孔容積（cc/g）	0.60	0.60	0.60	0.60
（cc/m²）	22.7	27.6	26.3	27.7
半径2.0〜20.0nmの容積比（%）	90	90	90	90
極大2の容積比（%）	----	----	----	----
相対圧差（ΔP）	0.04	0.04	0.04	0.04
内部空隙の半径（nm）	50.0〜150.0	50.0〜150.0	50.0〜150.0	50.0〜150.0
吸水量（mℓ/g）	0.66	0.63	0.64	0.65
吸水量（mℓ/m²）	25.0	29.0	28.0	30.0
空隙の容積比（%）	3	2	5	4
面内拡散係数	0.9	0.8	1.0	0.8
インク吸収時間（m秒）（100%）	200	200	200	200
同（200%）	400	400	400	400
同（300%）	800	800	800	800
インク吸収量	◎	◎	◎	◎
ドット直径	○	○	○	○
真円度	○	○	○	○
光学濃度（インク吸収層側）（Y）	1.99	1.95	1.91	1.94
（M）	1.91	1.93	1.99	1.99
（C）	1.95	1.88	1.97	1.91
（K）	2.00	1.99	2.06	1.97
混色部の色味	○	○	○	○
ニジミ	○	○	○	○
ブリーディング	○	○	○	○
ビーディング	○	○	○	○
ハジキ	○	○	○	○
ヘイズ（透明性）	5.1	5.0	5.0	4.9
クラック	○	○	○	○
カール	○	○	○	○
タック	○	○	○	○

［実施例2］実施例1と同じ合成例1のアルミナ水和物分散液Aに、カチオン性高分子電解質としてポリエチレンイミン（キシダ化学社製）を固形分換算でアルミナ水和物の固形分量の2／100になる量を添加した。この分散液を実施例1と同じ装置、方法で撹拌して分散液B1を得た。実施例1における分散液Bに代えて上記の分散液B1を用いた他は、実施例1と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表2に示す。

【0129】［実施例3］実施例1と同じ合成例1のアルミナ水和物分散液Aに、カチオン性高分子電解質としてメチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体（GAF社製）を固形分換算でアルミナ水和物の固形分量の2／100になる量を添加した。この分散液を実施例1と同じ装置、方法で撹拌して分散液B2を得た。実施例1における分散液Bに代えて上記の分散液B2を用いた他は、実施例1と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表2に示す。

【0130】［実施例4］合成例1のアルミナ水和物のコロイダルゾルを熱風循環乾燥炉（サタケ社製）を用いて170℃で加熱・乾燥してアルミナ水和物のキセロゲルを得た。上記アルミナ水和物のキセロゲルをガラスビーズを用いて振動ボールミル（入江商会）で粉砕した。20μm以上の粒子を分級して取り除いてからイオン交換水を添加して固形分濃度が15重量%のアルミナ水和物分散液を得た。実施例と同じ装置、方法で撹拌して分散液B3を得た。実施例1における分散液Bに代えて、分散液B3を用いた他は、実施例1と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表2に示す。

【0131】［実施例5］実施例1と同じ方法で合成例1のアルミナ水和物の固形分濃度15重量%の分散液を作った。この分散液をペイントシェーカー（レッドデビル社製）で10分間撹拌して分散液B4を得た。実施例1における分散液Bに代えて、分散液B4を用いた他

は、実施例1と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表3に示す。

【0132】

【表3】

製造条件・測定項目	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
アルミナ水和物	合成例1	合成例1	合成例1	合成例1
面間隔 (nm) (020) 面	0.618	0.618	0.618	0.618
結晶径 (nm) (020) 面	7.5	7.5	7.5	7.5
BET比表面積 (m^2/g)	233	227	229	232
平均細孔半径 (nm)	6.7	6.7	6.7	6.9
半値幅 (nm)	5.0	5.0	5.0	5.0
細孔分布極大1 (nm)	6.8	7.1	6.8	6.9
細孔分布極大2 (nm)	----	----	----	----
細孔容積 (mℓ/g)	0.60	0.60	0.60	0.60
(mℓ/m^2)	28.1	25.7	26.8	24.8
半径2.0～20.0nmの容積比(%)	90	90	90	90
極大2の容積比 (%)	----	----	----	----
相対圧差 (ΔP)	0.04	0.04	0.04	0.04
内部空隙の半径 (nm)	50.0～150.0	50.0～150.0	50.0～150.0	50.0～150.0
吸水量 (mℓ/g)	0.64	0.63	0.66	0.63
吸水量 (mℓ/m^2)	30.0	27.0	29.0	26.0
空隙の容積比 (%)	4	3	2	4
面内拡散係数	1.0	0.9	0.8	0.8
インク吸収時間 (m秒) (100%)	200	200	200	200
同 (200%)	400	400	400	400
同 (300%)	800	800	1000	1000
インク吸収量	◎	◎	◎	◎
ドット直径	○	○	○	○
真円度	○	○	○	○
光学濃度 (インク吸収層側) (Y)	1.94	1.95	1.93	1.91
(M)	1.88	1.99	1.96	1.99
(C)	1.96	1.97	1.91	1.91
(K)	2.02	2.03	1.99	1.92
混色部の色味	○	○	○	○
ニジミ	○	○	○	○
ブリーディング	○	○	○	○
ビーディング	○	○	○	○
ハジキ	○	○	○	○
ヘイズ (透明性)	4.8	5.2	5.2	4.7
クラック	○	○	○	○
カール	○	○	○	○
タック	○	○	○	○

【実施例6】合成例1のアルミナ水和物のコロイダルゾルにコロイダルゾル全量の5／100の量のエチレングリコール（キシダ化学社製）を添加して、実施例1と同じ方法で攪拌した。前記スプレードライヤーを用いて入口温度145℃で乾燥してキセロゲルを得た。前記キセロゲルにイオン交換水を添加して固形分濃度が15重量%のアルミナ水和物分散液を得た。実施例1と同じ装置、方法で攪拌して分散液B5を得た。実施例1における分散液Bに代えて、分散液B5を用いた他は、実施例1と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表3に示す。

【0133】【実施例7】合成例1のアルミナ水和物のコロイダルゾルをイオン交換膜を通してから得られたヒドロゲルケーキをイオン交換水で洗浄した。前記ヒドロゲルケーキに固形分濃度で15重量%になる量のイオン交換水を添加してから、実施例1と同じ装置で攪拌して分散液B6を得た。実施例1における分散液Bに代えて、分散液B6を用いた他は、実施例1と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表3に示す。

【0134】【実施例8】実施例1における混合分散液Dに特殊反応系アルデヒド樹脂（スミレーズレジン5004、住友化学社製）を固形分換算で前記混合分散液の固形分量の5重量%の量を添加し、実施例1と同じ装置、方法で攪拌して塗工用分散液Eを得た。実施例1と同じフィルム基材に実施例1と同じ装置、方法で前記分散液を塗工した。実施例1と同じ装置で100℃で10分間加熱、乾燥を行って厚み30μmのインク受容層が形成された被記録媒体を得た。その後実施例1と同じ方

法で加熱処理を行った。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表3に示す。

【0135】〔実施例9〕分子量の大きいポリビニルアルコール（PVA124H，クレラ社製）をイオン交換水に溶解・分散して固形分濃度10重量%の溶液を得た。このポリビニルアルコール分散液C1に実施例1の分散液Bを実施例1と同じ固形分混合比になるように計量・混合し、さらに反応系樹脂（スミレーズレジン802　住友化学社製）を固形分換算で前記混合分散液の固形分量の5重量%の量を添加した。実施例1と同じ方法＊で撹拌して塗工用分散液Fを得た。実施例1と同じフィルム基材に実施例1と同じ装置、方法で前記分散液を塗工した。実施例1と同じ装置で100℃で10分間加熱・乾燥を行って厚み30μmのインク受容層が形成された被記録媒体を得た。その後で実施例1と同じ方法で加熱処理を行った。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表4に示す。

【0136】

【表4】

製造条件・測定項目	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
アルミナ水和物	合成例1	合成例1	合成例1	合成例1
面間隔（nm）（020）面	0.618	0.618	0.618	0.618
結晶径（nm）（020）面	7.5	7.5	7.5	7.5
BET比表面積（m²／g）	230	230	230	230
平均細孔半径（nm）	6.9	6.8	7.0	6.9
半値幅（nm）	5.0	5.0	5.0	5.0
細孔分布極大1（nm）	7.1	6.9	7.1	7.2
細孔分布極大2（nm）	－－－－	－－－－	－－－－	－－－－
細孔容積（mℓ／g）	0.60	0.60	0.60	0.60
（mℓ／m²）	25.8	26.3	25.7	27.6
半径2.0～20.0nmの容積比（%）	90	90	90	90
極大2の容積比（%）	－－－－	－－－－	－－－－	－－－－
相対圧差（ΔP）	0.04	0.04	0.04	0.04
内部空隙の半径（nm）	50.0～150.0	50.0～150.0	50.0～150.0	50.0～150.0
吸水量（mℓ／g）	0.64	0.64	0.63	0.63
吸水量（mℓ／m²）	27.0	28.0	27.0	29.0
空隙の容積比（%）	5	4	4	5
面内拡散係数	0.9	0.8	0.9	1.0
インク吸収時間（m秒）（100%）	200	200	200	200
同（200%）	400	400	400	400
同（300%）	800	1000	800	1000
インク吸収量	◎	◎	◎	◎
ドット直径	○	○	○	○
真円度	○	○	○	○
光学濃度（インク吸収層側）（Y）	1.91	1.90	1.98	1.90
（M）	1.91	1.93	1.96	1.90
（C）	1.95	1.95	1.97	1.97
（BK）	1.91	2.01	1.91	2.00
混色部の色味	○	○	○	○
ニジミ	○	○	○	○
ブリーディング	○	○	○	○
ビーディング	○	○	○	○
ハジキ	○	○	○	○
ヘイズ（透明性）	4.7	5.0	4.5	5.0
クラック	○	○	○	○
カール	○	○	○	○
タック	○	○	○	○

〔実施例10〕実施例1のポリビニルアルコール分散液Cと実施例9のポリビニルアルコール分散液C1を固形分混合比が1：1になるように混合して、実施例1と同じ方法で撹拌してポリビニルアルコール混合分散液を得た。このポリビニルアルコール混合分散液に実施例1の塩化ナトリウムを添加したアルミナ水和物の分散液Bを実施例1と同じ固形分混合比になるように計量・混合し、さらにポリアミド系樹脂（スミレーズレジン5001，住友化学社製）を固形分換算で前記混合分散液の固形分量の5重量%の量を添加した。実施例1と同じ方法で撹拌して塗工用分散液Gを得た。実施例1と同じフィルム基材に実施例1と同じ装置、方法で前記分散液を塗工した。実施例1と同じ装置で100℃で10分間加熱・乾燥を行って厚み30μmのインク受容層が形成された被記録媒体を得た。その後で実施例1と同じ方法で加熱処理を行った。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の

方法で測定した。測定結果を表4に示す。

【0137】〔実施例11〕イオン交換水とジメチルホルムアミド（キシダ化学）を8：2の割合で混合して混合溶媒aを得た。この混合溶媒に合成例1のアルミナ水和物粉末を分散して固形分濃度15重量%の分散液を得た。さらにこの混合分散液に実施例1と同じポリビニルアルコール分散液Cを実施例1と同じ固形分混合比になるように計量・混合し、実施例1と同じ装置、方法で撹拌して塗工用分散液Hを得た。実施例1と同じフィルム基材に実施例1と同じ装置、方法で前記分散液を塗工した。実施例1と同じ装置で100℃で10分間加熱・乾燥を行って厚み30μmのインク受容層をが形成された被記録媒体を得た。その後で実施例1と同じ方法で加熱処理を行った。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表4に示す。

【0138】〔実施例12〕実施例11における混合溶媒aをイオン交換水とエチルセルソルブ（キシダ化学）を8：2の割合で混合した混合溶媒bに代えたことを除＊いて実施例11と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表4に示す。

【0139】〔実施例13〕実施例1の混合分散液Dを塗工用分散液1とし、実施例1の混合分散液Dにおいて塩化ナトリウムを加えない分散液を塗工用分散液2とした。実施例1と同じフィルム基材に実施例1と同じ装置で前記分散液1を塗工し、実施例1と同じ装置で100℃で1分間加熱を行った後で、前記分散液2を前記分散液1の固形分換算で1／20の量を同じ装置で塗工し、100℃で10分間加熱・乾燥をして厚み30μmのインク受容層をが形成された被記録媒体を得た。その後で実施例1と同じ方法で加熱処理を行った。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表5に示す。

【0140】

【表5】

製造条件・測定項目	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
アルミナ水和物	合成例1	合成例1	合成例2	合成例3
面間隔 (nm) (020) 面	0.618	0.618	0.619	0.618
結晶径 (nm) (020) 面	7.5	7.5	7.3	7.4
BET比表面積 (m²／g)	230	215	210	230
平均細孔半径 (nm)	7.1	6.7	8.4	6.5
半値幅 (nm)	5.1	5.3	5.1	3.0
細孔分布極大1 (nm)	7.2	6.7	10.0	6.5
細孔分布極大2 (nm)	----	----	2.5	----
細孔容積 (mℓ／g)	0.60	0.60	0.60	0.60
(mℓ／m²)	24.9	23.1	26.4	25.4
半径2.0～20.0nmの容積比(%)	90	90	90	90
極大2の容積比 (%)	----	----	5	----
相対圧差 (ΔP)	0.04	0.04	0.03	0.03
内部空隙の半径 (nm)	50.0～150.0	50.0～150.0	50.0～150.0	50.0～150.0
吸水量 (mℓ／g)	0.65	0.65	0.66	0.85
吸水量 (mℓ／m²)	27.0	25.0	29.0	27.5
空隙の容積比 (%)	4	3	4	5
面内拡散係数	1.0	0.9	0.9	0.9
インク吸収時間 (m秒) (100%)	200	200	200	200
同 (200%)	400	400	400	400
同 (300%)	800	1000	800	800
インク吸収量	○	○	○	○
ドット直径	○	○	○	○
真円度	○	○	○	○
光学濃度(インク吸収層側) (Y)	2.00	1.99	2.00	2.15
(M)	1.96	1.93	1.97	2.15
(C)	2.00	2.00	2.00	2.14
(BK)	1.92	1.91	1.99	2.09
混色部の色味	○	○	○	○
ニジミ	○	○	○	○
ブリーディング	○	○	○	○
ビーディング	○	○	○	○
ハジキ	○	○	○	○
ヘイズ (透明性)	6.0	4.8	4.9	4.9
クラック	○	○	○	○
カール	○	○	○	○
タック	○	○	○	○

［実施例１４］実施例１１と同じイオン交換水とジメチルホルムアミドの混合溶媒にアルミナ水和物を分散した分散液と、実施例１と同じポリビニルアルコール分散液を実施例１１と同じ比率で混合した。さらにアルミナ水和物とポリビニルアルコールの固形分量の５重量%のメラミン系樹脂（スミレーズレジン６１３Ｓ、住友化学社製）を添加して、実施例１と同じ装置、方法で撹拌して塗工用分散液を得た。実施例１１と同じ方法で塗工・乾燥して厚み３０μmのインク受容層の形成された被記録媒体を得た。その後で実施例１と同じ方法で加熱処理を行った。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表５に示す。

【０１４１】［実施例１５］実施例１における合成例１のアルミナ水和物に代えて、合成例２のアルミナ水和物を用いたことを除いて、実施例１と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表５に示す。

【０１４２】［実施例１６］実施例１における合成例１のアルミナ水和物に代えて、合成例３のアルミナ水和物を用いたことを除いて、実施例１と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表５に示す。

【０１４３】［実施例１７］実施例１における合成例１のアルミナ水和物に代えて、合成例４のアルミナ水和物を用いたことを除いて、実施例１と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表６に示す。

【０１４４】

【表６】

製造条件・測定項目	実施例１７	実施例１８
アルミナ水和物	合成例４	合成例５
面間隔 (nm) (020) 面	0.619	0.619
結晶径 (nm) (020) 面	7.4	6.7
BET比表面積 (m²/g)	220	260
平均細孔半径 (nm)	8.4	6.0
半値幅 (nm)	5.0	2.2
細孔分布極大１ (nm)	10.0	6.0
細孔分布極大２ (nm)	2.5	----
細孔容積 (mℓ/g)	0.60	0.55
(mℓ/m²)	24.9	25.9
半径2.0～20.0nmの容積比(%)	90	98
極大２の容積比 (%)	----	----
相対圧差 (ΔP)	0.04	0.04
内部空隙の半径 (nm)	50.0～150.0	50.0～160.0
吸水量 (cc/g)	0.65	0.65
吸水量 (g/m²)	27.0	26.0
空隙の容積比 (%)	4	5
面内拡散係数	1.0	0.8
インク吸収時間 (m秒) (100%)	200	200
同 (200%)	400	400
同 (300%)	800	800
インク吸収量	◎	◎
ドット直径	○	○
真円度	○	○
光学濃度(インク吸収層側) (Y)	2.11	1.98
(M)	2.14	1.98
(C)	2.13	1.97
(BK)	2.19	2.00
混色部の色味	○	○
ニジミ	○	○
ブリーディング	○	○
ビーディング	○	○
ハジキ	○	○
ヘイズ (透明性)	4.6	4.7
クラック	○	○
カール	○	○
タック	○	○

［実施例１８］実施例１における合成例１のアルミナ水和物に代えて、合成例５のアルミナ水和物を用いたことを除いて、実施例１と同様にして被記録媒体を得た。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表６に示す。

【０１４５】

【発明の効果】本発明の被記録媒体、及び画像形成方法を用いることによって以下に列挙するような優れた効果が奏される。すなわち、

（１）インク受容層の内部に空隙をもち、さらに該空隙を相互連通しインク受容層の表面まで連通する細孔をもつ構造によって、高速で繰り返した数回の印字を行っても２色目以降の印字に対するインク吸収速度の低下を防ぐことができる。また吸収されたインクの溶媒成分が面内に速やかに拡散することができるので、各色のドット径、ドット形状が印字順序等に関係なく均一になり混色部の色味が同一になる。

【０１４６】（２）インク受容層の表面にまで連通する

細孔の最大半径を2．0～20．0nmにし、この範囲の細孔容積を全細孔容積の80%以上とすることで、インク受容層の透明性をよくして、かつインク吸収速度とインク染料の定着速度を早くすることができるため、印字されたドットの真円度をよくすることができる。さらに多数回印字を行ったときも印字順序に関係なく各色のドット形状やドット径が均一になる。特に混色部の色味が印字されたインク量に対応した色になるために色再現性が優れている。

（3）被記録媒体の吸水量を0．4～1．0ml／gにし、さらに面内拡散係数を0．7～1．0にすることによって、高速での多量のインクを印字してもインクの溢れの発生を防止することができる。

＊【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のインク受容層の細孔構造を示す模式断面図。

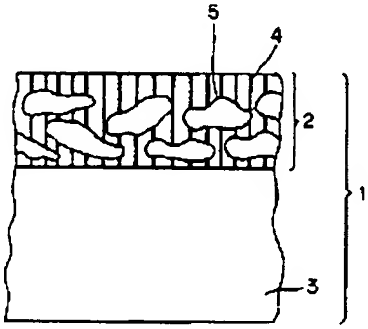
【図2】実施例1のインク受容層の断面（インク受容層の表面近傍）における粒子構造を示す図。

【図3】実施例1のインク受容層の窒素吸着脱離法による細孔半径分布を示す図。

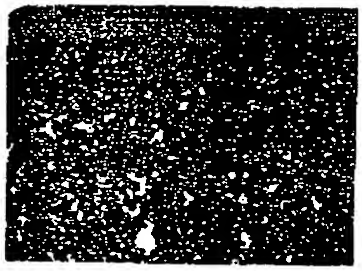
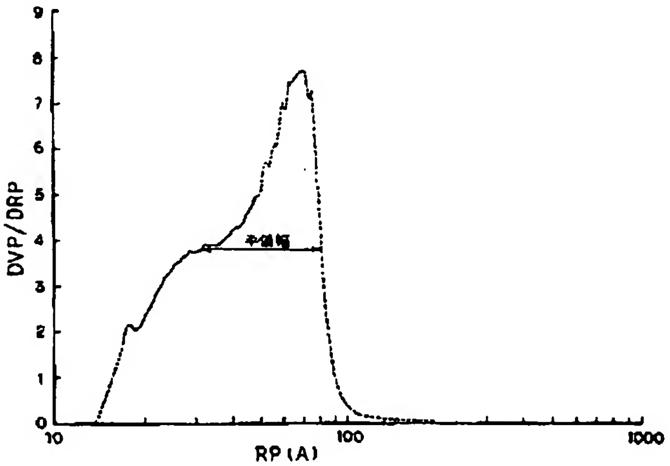
【符号の説明】

1　被記録媒体
2　インク受容層
3　基材
4　細孔
5　内部の空隙

【図1】



【図2】



【図3】